

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-003006

(43)Date of publication of application : 11.01.1979

(51)Int.Cl.

C07C179/12
// B01J 31/02
B01J 31/22

(21)Application number : 52-067120

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.06.1977

(72)Inventor : NONAGASE MIKI

YASUDA KIYOSHI

GOTO YUKIHISA

KURATA YUJI

(54) PREPARATION OF PERACETIC ACID SOLUTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a solution of peracetic acid in high conversion and selectivity, by oxidizing an inert solvent solution of acetaldehyde, using a catalyst of heavy metal salts, at a specific temperature which is related to the concentration of aldehyde.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

AN 1979:168076 HCAPLUS
 DN 90:168076
 ED Entered STN: 12 May 1984
 TI Peracetic acid solution
 IN Nonagase, Miki; Yasuda, Kiyoshi; Goto, Yukihiisa; Kurata, Yuji
 PA Daicel Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC C07C179-12
 CC 23-16 (Aliphatic Compounds)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 54003006	A	19790111	JP 1977-67120	19770607 <--
PRAI	JP 1977-67120	A	19770607		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 54003006	IC	C07C179-12
	IPCI	C07C0179-12; B01J0031-02 [ICA]; B01J0031-22 [ICA]; B01J0031-16 [ICA,C*]
	IPCR	C07B0061-00 [I,C*]; C07B0061-00 [I,A]; B01J0031-00 [I,C*]; B01J0031-00 [I,A]; B01J0031-02 [I,C*]; B01J0031-02 [I,A]; B01J0031-16 [I,C*]; B01J0031-22 [I,A]; C07C0067-00 [I,C*]; C07C0067-00 [I,A]; C07C0407-00 [I,C*]; C07C0407-00 [I,A]; C07C0409-00 [I,C*]; C07C0409-26 [I,A]

AB Metal-catalyzed autoxidn. of $x\%$ MeCHO-EtOAc to AcO₂H was effectively performed at y° , where $(35 + x/2) \leq y \leq (65 - x/2)$.
 Thus, 1.14 kg/h 10% MeCHO-EtOAc containing 0.4 ppm Co (as acetate) was oxidized with 30 kg/cm² air at 45° and distilled at 430 mm with a polyphosphate stabilizer to give a .apprx.30% AcO₂H-EtOAc solution with 90.7% conversion and 77.3% selectivity, vs. 91.9 and 60.0%, resp., for $x = 13$ and $y = 60$.

ST peracetic acid; acetaldehyde autoxidn catalytic
 IT Oxidation, aut-
 (of acetaldehyde, peracetic acid from)
 IT 917-69-1
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (catalyst, for oxidation of acetaldehyde to peracetic acid)
 IT 75-07-0, reactions
 RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)
 (catalytic autoxidn. of, peracetic acid from)
 IT 79-21-0P
 RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
 (preparation of, by catalytic autoxidn. of acetaldehyde)

DERWENT-ACC-NO: 1979-13075B

DERWENT-WEEK: 200392

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Peracetic acid soln. prepn. - by contacting acetaldehyde dissolved in inert solvent with oxygen-contg. gas at temp. dependent on concn. of acetaldehyde soln.

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL LTD [DAIL]

PRIORITY-DATA: 1977JP-0067120 (June 7, 1977)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 54003006 A</u>	January 11, 1979	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B01J031/02, C07C179/12

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 54003006A

BASIC-ABSTRACT:

Peracetic acid soln. is prepd. by contacting acetaldehyde dissolved in an inert solvent with an oxygen-contg. gas followed by distilling off the acetaldehyde. The oxidn. is conducted at a temp. ranging from (35 + W/2) degrees C to (65-W/2) degrees C, where W is the concn. of the acetaldehyde soln. expressed in terms of wt. %.

Oxygen is not used in excessive amount and the unreacted aldehyde is in relatively smaller amount, thus the amount of aldehyde contained in the waste gas is small, which minimises the danger of explosion of the waste gas and reduces the loss of starting materials.

When the reaction is conducted employing aldehyde at a relatively low concn. (8-12%) at 43-52 degrees C, the aldehyde conversion rate is good, while, employing aldehyde at 15-20% concn. at 48-52 degrees C, selectively to peracetic acid is high.

TITLE-TERMS: PERACETIC ACID SOLUTION PREPARATION CONTACT ACETALDEHYDE DISSOLVE
INERT SOLVENT OXYGEN CONTAIN GAS TEMPERATURE DEPEND CONCENTRATE
ACETALDEHYDE SOLUTION

DERWENT-CLASS: E17

CPI-CODES: E10-A04;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

K0 J1 M210 M211 M231 M260 M281 M311 M320 K910
K920 K930 J171 M620 N010 N050 N340 M510 J0 M520
M530 M540 M720 M416 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

J0 J011 J1 J171 K0 K910 K920 K930 M210 M211
M231 M260 M281 M311 M320 M416 M510 M520 M530 M540
M620 M720 M903 N010 N050 N340

公開特許公報

昭54—3006

⑪Int. Cl.²
C 07 C 179/12 //
B 01 J 31/02
B 01 J 31/22

識別記号

⑫日本分類
16 B 612
16 B 602.6
13(9) G 42

庁内整理番号
7457—4H
7059—4G
7059—4G

⑬公開 昭和54年(1979)1月11日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭過酢酸溶液の製造方法

⑮特 願 昭52—67120

⑯出 願 昭52(1977)6月7日

⑰発 明 者 野長瀬三樹
大竹市東栄2丁目1番4号
同 安田清志

大竹市東栄2丁目1番4号
⑱発 明 者 後藤幸久
大竹市東栄2丁目1番4号
同 倉田裕司
大竹市東栄2丁目1番4号
⑲出 願 人 ダイセル株式会社
堺市鉄砲町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

過酢酸溶液の製造方法

2. 特許請求の範囲

重金属塩のみより成る触媒の存在下、酸素含有ガスによりアセトアルデヒドの不活性溶媒溶液を酸化したのち、アセトアルデヒドを溜去することにより過酢酸溶液を製造する方法において、仕込アセトアルデヒド溶液濃度をW重量%としたとき $(35+W/2)^{\circ}\text{C}$ 以上 $(65-W/2)^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で酸化反応をおこなうことを特徴とする過酢酸溶液の製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、アセトアルデヒド溶液の溶相自動酸化法による過酢酸溶液の製造法に関する。

アセトアルデヒド(以下単にアルデヒドという)溶液の自動酸化により過酢酸を製造する際に、酢酸やAMP(アセトアルデヒドモノパーアセテート)が同時に生成するのが普通であり、このためにアルデヒド変化率、過酢酸への選択率、安全性

など多くの条件にてらして過酢酸溶液を有利に製造するための多くの努力がこれ迄になされてきた。

鉄・コバルトなど原子価を変え得る重金属の可溶性塩は、過酢酸製造法において普通に用いられる触媒であるが、この方法において過酢酸への高い選択率を得ようとすれば、アルデヒド変化率を低くおさえなければならないことが英国特許第992017号で知られた。例えば少量のコバルト塩を触媒とし、35℃でおこなわれる酸化法において、アルデヒド変化率を48.5%におさえれば、消費したアルデヒドに対する過酢酸の取得率(選択率)は95%に上るが、アルデヒド変化率を75%、94%近高めると過酢酸選択率はそれぞれ70%、56%近下ってしまうことが示されている。同じような傾向は英国特許第1049159号からも知られる。即ち生成した過酢酸と酢酸の合計量中の過酢酸の割合は、それらへのアルデヒド変化率40.6%のときは83.6%なのに対して、変化率が60%、93%と上った例では過酢酸の割合が7.5%、52%と下る。このように、重金属触媒の反応においては

アルデヒド変化率と過酢酸選択率の高い値を同時に満足させ難く、仕込アセトアルデヒドに対する単通収率としては50%前後(上記の例で35-53%)の水準である。

ピロメトリ酸などある種の強酸性触媒を単独で使用し、又はこれを重金属触媒と併用することにより高い反応成績を得る方法が知られている(特公昭45-31925、同45-32247、同48-11687等)。しかし、この方法では濃縮して得た過酢酸製品溶液中に強酸性物質を含むので装置の腐食対策など安全操業上の問題に関し特別の配慮を必要とする。また使用する溶媒によっては精製系での固体析出トラブルや、過酢酸使用段階での溶媒等の加水分解促進のおそれもある。

過酢酸の製法としては無触媒反応も知られており(特公昭44-9204、同50-17968等)、それなりの利点があるが無触媒の不利を克服するためにアルデヒドに対して当量以上の酸素を用いたり、気液接触を特に緊密ならしめるため

の特殊な反応型式や反応条件に限定されるなど安全上の問題を含めて工業生産に適用するにあたっては特別の配慮を必要とする。

アセトアルデヒドの酸化反応はもちろん大きな発熱を併なうものである。工業装置における反応熱の除去という観点からみると、夏期でもかなりの低熱温度差をもって工業用水で冷却し得るためには反応温度が40℃以上、好ましくは45℃以上であることが望まれる。先に挙げた両英国特許の先行技術によると酸化反応温度として一応15-60℃の値が示されているものの、好ましい範囲は30-35℃付近で、具体的に示された実施例はほとんどこの中に入る。45℃以上の反応をひろうと先の英国特許第1049159の実施例2に45℃の例が1つあるが、過酢酸の単通収率45%と低い値しか得られていない。

本発明は以上のような先行技術の得失をふまえて、重金属塩触媒を用い、比較的高温でアルデヒド溶液を酸化し高い変化率、選択率をもって過酢酸溶液を製造する方法を提供すること

を目的とする。反応成績としては過酢酸の単通収率が高い(54%以上)ことはもちろんであるが、アルデヒド回収の負担を少なくするため変化率としては70%以上であることが望まれる。また副生する酢酸は有用な物質ではあるが、あまり大量に副生するのは有利ではないので、過酢酸の選択率は60%以上、好ましくは65%以上であることが望まれる。

本発明は、重金属塩のみにより成る触媒の存在下、酸素含有ガスによりアルデヒドの不活性溶媒溶液を酸化したのちアルデヒドを溜去することにより過酢酸溶液を製造する方法において、仕込アルデヒド溶液濃度をW重量%としたとき $(35 + W/2)$ ℃以上 $(65 - W/2)$ ℃以下の温度で酸化反応をおこなうことを特徴とする過酢酸溶液の製造法である。

本発明はステンレス鋼製の気泡反応塔など通常の装置を用い、夏期でも工業用水による除熱で安全に実施でき、例えばアルデヒド変化率90%、過酢酸選択率77%というような高い

反応成績で過酢酸溶液が得られる。

従来重金属塩を触媒とするアルデヒドの酸化反応において反応温度を上げることは過酢酸の選択率を悪化させるのみならず、安全上からも問題があり実用化困難であると考えられていた。しかし本発明者は、アルデヒド濃度との関連において特定の温度範囲を選択することにより意外にも過酢酸への選択性及び生産率を損なうことなく、高い反応率で過酢酸を製造できる条件が存在することを見出し本発明を完成するに至った。

本発明において用いられる不活性溶媒は、反応混合物中に存在する他成分に対してその温度条件下で実質的に化学的に不活性な液体なら何でもよいが、通常アセトン又は酢酸エチルが好適に用いられる。アルデヒドはこのような溶媒中、通常25%-10%の濃度で用いられる。高濃度にすぎると爆発性のあるAMPの濃度が上昇し、また収率上も悪影響が出やすく適当な反応温度の選択域がせばまるなど好ましくない。

一方、低濃度側は反応成績の面では広い温度範囲にわたり良好であるが過酢酸の生産率即ち仕込アルデヒド溶液単位量あたりの過酢酸生産量や空時収率が低下するので極度に低濃度を用いることは有利ではない。

本発明において用いられる反応温度は仕込アルデヒド重量濃度 W に依存し $(35+W_2)$ ℃乃至 $(65-W_2)$ ℃の範囲である。例えば $W=16\%$ の場合は $43-57$ ℃であり、同様に $W=10, 20, 24\%$ に対応して $40-60$ ℃、 $45-55$ ℃、 $47-53$ ℃の温度範囲が定まる。わが国では夏には使用できる冷却水温が 35 ℃程度に近上る場合が多いが、本発明ではそのような時にも依然温度差を確保できるので、酸化反応に伴なり大きな反応熱の除去を冷凍機を備えた冷却系に頼る必要がなく、設備的・エネルギー的に有利である。このように本発明は比較的高い反応温度を用いて高い反応率、大きい反応速度を得るものであるが、反応温度が高すぎると過酢酸の熱分解促進などの原因で選択率低下をまねくなどの

不利があるので前記範囲の温度を用いる。

酸化剤は酸素含有ガス即ち酸素、空気、酸素空気混合物などが用いられる。空気を用いる場合、たとえば 30% 程度に加圧して用いることは反応系に十分な酸素を供給する上で好ましい。

触媒として用いる重金属塩とは鉄、コバルトの如き原子価を変え得る重金属の反応液に可溶性塩で、酢酸塩、ナフテン酸塩の如きカルボン酸塩の他、鉄アセチルアセトナートの如き活性水素化合物の重金属塩も使える。その量は金属イオンとして反応液中 $0.1-0.8$ ppmの微量で足りる。これ以上添加しても反応促進にはあまり効果的でなく、更に大量に加えすぎると過酢酸の分解を促進し選択率低下をまねくことになる。触媒無添加でも反応は進行し、過酢酸を生成するが、アルデヒド転化率が低く、また反応の安定性に欠け反応温度を先に規定した範囲内の一定温度に保って運転するのが困難なので好ましくない。

本発明の酸化反応にはガス吹込口を備えた攪拌槽式反応器、循環槽式反応器、又は気泡塔式反応

器など気液接触と反応熱除去を目的として通常用いられる反応器が用い得る。中でも複数枚のガス分散板を備えた気泡塔式反応器は単純な構造で良好な反応結果が得られるので好ましい。反応はバッチ式でもおこない得るが気体が関与し比較的不安定な物質を取扱う反応の性質上、連続式でおこなうことが好ましい。

本発明の反応では過酢酸・酢酸の他に少量のAMPが副生する場合があるがその濃度は反応液中数%以下で安全上特に問題を生じない。また本発明では酸素の大過剰や大量の未反応アルデヒドがないので排出ガス中に含まれるアルデヒド量が小さく排出ガスの爆発危険性が小さいことと共に原料ロスが少ない利点がある。

反応系を出た反応混合物は通常特別な滞留時間をもつことなく連続的に蒸溜系に仕込み、公知の方法によりアルデヒドを溜去する。反応に際し少量のAMPが副生する場合は蒸溜系でこれを過酢酸に分解し、生じたアルデヒドは未反応分と共に溜去し得る。また必要に応じて溶媒の一

部を溜去して所定濃度への濃縮をおこなう。

かくて事実上アルデヒドを含まず不活性溶媒と副生する酢酸、必要に応じて加える安定剤と共に溶液を形成する通常 30% 程度の濃度の過酢酸溶液が得られる。この溶液はエチレン性不飽和化合物のエポキシ化剤、環状ケトンからラク톤をつくるバイヤー・ビリガー反応など通常の過酢酸溶液の用途に用いることができる。

本発明によりこれ迄に説明したように設備面、エネルギー消費の面、安全面などから有利に過酢酸溶液を製造できる。本発明のうち比較的低アルデヒド濃度($8-12\%$)で $43-52$ ℃の反応温度を用いれば特にアルデヒド転化率が良好であり、やや高いアルデヒド濃度($15-20\%$)で $48-52$ ℃の反応温度に限定すれば過酢酸への選択率が高く、いずれも高い単通収率で過酢酸溶液が得られる。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1.

空気吹込口、3枚のガス分散用多孔板、冷却シ

第 1 表

例	濃度 W%	反 応 温度℃	過酢酸溶液組成 %			転化率 %	選択率 %
			過酢酸	AMP	酢 酸		
2	10	50	10.8	1.7	2.6	90.7	74.5
			29.6	0	9.2		
3	10	55	10.3	1.4	3.9	94.0	66.7
			30.1	0	12.6		
4	13	50	11.8	3.5	3.6	87.4	68.3
			30.7	0	13.1		
比(1)	13	60	11.5	1.4	6.3	91.9	60.0
			29.3	0	18.0		
比(2)	20	42	9.3	10.4	5.0	71.3	56.0
			29.5	0.9	17.3		

ャケットを備えた有効断面積 7.63 cm²、内容積 300 ml のステンレス鋼製反応器に酢酸コバルト（コバルトとして 0.4 ㎎）を含む 10 % アルデヒド・酢酸エチル溶液を毎時 1.14 kg 仕込み、30 % の圧縮空気を吹込み 45℃ で連続的に反応をおこなった。反応混合物は過酢酸 10.5 %、AMP 2.2 %、酢酸 2.2 % を含んでいた。この粗液を圧力 430 mmHg に保った連続蒸溜塔の中段にポリリン酸系安定剤の少量と共に連続的に仕込み、未反応アルデヒドの分離、AMP の分解及び過酢酸の濃縮をおこない過酢酸 30.9 %、酢酸 8.7 % を含む過酢酸の酢酸エチル溶液を得た。酸化反応系と蒸溜系との両方を通じた全系のアルデヒド転化率は 90.7 %、変化したアルデヒドに対する過酢酸の選択率は 77.3 % であった。

実施例 2～4、比較例(1)～(2)

仕込アルデヒド溶液の濃度と反応温度を変えた他は実施例 1 と同様にして空気酸化反応とアルデヒド溜去をおこなった。結果を第 1 表に示す。

表中 W に仕込アルデヒド濃度（濃度はすべて重

量 % 表示）、過酢酸溶液組成の上段は反応粗液、下段は蒸溜後の製品溶液についての値である。

実施例 5、6

仕込アルデヒド・酢酸エチル溶液中の触媒を鉄として 0.17 ㎎の酢酸鉄とした他は実施例 4 と同様にして酢酸 13 % を含む AMP を含まない 32 %

過酢酸溶液を得た。触媒濃度を鉄として 0.8 ㎎にしたところ製品組成は過酢酸 30 %、酢酸 1.0 %、AMP 0 % であった。

実施例 7

11 枚の多孔板を有する気泡塔式反応器にアルデヒド 17 %、鉄として 0.4 ㎎の鉄アセチルアセトナートを含む酢酸エチル溶液を毎時 15000 kg、圧縮空気を毎時 4400 m³（NTP 換算）の割合で供給し 50℃、30 % に保って反応させた。反応粗液を実施例 1 と同様にアルデヒド溜去・濃縮し 30 % 過酢酸溶液とした。仕行アルデヒドに対する転化率は 77 %、過酢酸への選択率は 84 % であった。

特許出願人 ダイセル株式会社